



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C10L 1/18, 1/24, 1/14, 10/02, C07F 15/02, 15/04, 15/06, 13/00	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 98/04655 (43) Date de publication internationale: 5 février 1998 (05.02.98)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/01369 (22) Date de dépôt international: 23 juillet 1997 (23.07.97) (30) Données relatives à la priorité: 96/09517 29 juillet 1996 (29.07.96) FR (71) Déposants (pour tous les Etats désignés sauf US): TOTAL RAFFINAGE DISTRIBUTION S.A. [FR/FR]; Tour Total, 24, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR). GAMLEN INDUSTRIES S.A. [FR/FR]; 62-70, rue Yvan Tourgueneff, F-78380 Bougival (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): VAN DEN NESTE, Corinne [FR/FR]; 46, allée Martin Luther King, F-76620 Le Havre (FR). PEYROT, Jean [FR/FR]; 25, rue des Gobelins, F-76600 Le Havre (FR). BRISSET, Guy [FR/FR]; 16, rue des Sittelles, F-27950 Saint-Just (FR). BRIARD, Gérard [FR/FR]; 25, avenue Montgomery, F-27200 Vernon (FR). (74) Mandataire: JOLLY, Jean-Pierre; Cabinet Jolly, 54, rue de Clichy, F-75009 Paris (FR).		(81) Etats désignés: CN, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: MIXED ORGANOMETALLIC COMPOSITIONS INCLUDING AT LEAST THREE METALS, AND USES THEREOF AS FUEL ADDITIVES (54) Titre: COMPOSITIONS ORGANOMETALLIQUES MIXTES, COMPRENANT AU MOINS TROIS METAUX, ET LEURS APPLICATIONS COMME ADDITIFS POUR COMBUSTIBLES OU CARBURANTS (57) Abstract <p>Compositions including at least three metals (M1, M2, M3) are disclosed. The first metal (M1) is at least one metal selected from the iron group or the manganese group, and is preferably selected from iron, manganese, cobalt and nickel. The second metal (M2) is at least one metal selected from the rare earth group and is preferably selected from cerium, lanthanum, neodymium and praseodymium. The third metal (M3) is selected from the group of alkaline or alkaline-earth metals, and is preferably selected from barium, strontium, calcium and lithium. The weight ratio (R) of metal (M3) to metal (M2) is greater than 0.15, and preferably greater than 1.5.</p> (57) Abrégé <p>Ces compositions comprennent au moins trois métaux (M1, M2 et M3), le premier métal (M1) étant constitué d'au moins un métal appartenant soit au groupe du fer, soit au groupe du manganèse, et de préférence un métal choisi parmi le fer, le manganèse, le cobalt ou le nickel, le second métal (M2) étant constitué d'au moins un métal appartenant au groupe des terres rares, de préférence un métal choisi parmi le cérium, le lanthane, le néodyme ou le praséodyme, le troisième métal (M3) étant choisi dans le groupe des alcalins ou des alcalino-terreux, de préférence un métal choisi parmi le baryum, le strontium, le calcium ou le lithium. Le rapport (R) des teneurs en masse des métaux M3/M2 est supérieur à 0,15, de préférence supérieur à 1,5.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce		de Macédoine	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brazil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroon	KR	République de Corée	PL	Pologne		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	PT	Portugal		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LJ	Liechtenstein	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SD	Soudan		
DK	Danemark	LR	Libéria	SE	Suède		
EE	Estonie			SG	Singapour		

COMPOSITIONS ORGANOMETALLIQUES MIXTES, COMPRENANT AU MOINS TROIS METAUX, ET LEURS APPLICATIONS COMME ADDITIFS POUR COMBUSTIBLES OU CARBURANTS.

5 La présente invention concerne des compositions organométalliques mixtes, comprenant au moins trois métaux appartenant, respectivement, au groupe du manganèse ou du fer, au groupe des terres rares, ainsi qu'au groupe des alcalins ou alcalino-terreux. Elle concerne également les
10 applications de ces compositions organométalliques comme additifs de combustion, pour des combustibles ou carburants liquides hydrocarbonés, tels que les fiouls ou les gazoles.

 Il est déjà connu d'utiliser des sels complexes organométalliques ou organométalloïdiques d'acides
15 organiques, comme additifs de combustion des combustibles liquides hydrocarbonés, pour, par exemple, faciliter et améliorer la combustion de ces combustibles. De tels additifs sont, par exemple, constitués d'un sel complexe obtenu à partir d'un acide organique (acides gras ayant plus
20 de 7 atomes de carbone) et de fer (voir FR-A-2 172 797), ou de manganèse (voir FR-A- 2 486 083), ou de terres rares, notamment le cérium (voir FR-A- 2 359 192). Les Demanderesses ont également proposé des additifs de combustion mixtes comprenant du fer et du cérium (voir EP-A-
25 112 219).

 Le mécanisme d'action de ces additifs sur la combustion, en particulier, d'un fioul semble relativement bien connu: les oxydes métalliques contenus dans l'additif s'adsorberaient sur les asphaltènes toujours présents dans
30 un fioul et, ces oxydes métalliques ayant un effet catalytique sur la combustion de ces asphaltènes, ils réduiraient ainsi les quantités d'imbrûlés solides émis pendant la combustion.

 L'utilisation de composés à base de terres rares est
35 cependant, du fait même de la rareté de ces composés, d'un coût élevé. Aussi, pour réduire ce coût, de nombreux composés organométalliques de substitution ont également été

recherchés et testés par les Demanderesses, sans grand succès.

5 Il a toutefois été trouvé que, de façon tout à fait surprenante, non seulement la teneur en terres rares peut être considérablement diminuée par l'adjonction d'un troisième métal de type alcalin et ou alcalino-terreux, mais en plus, la qualité de ces additifs est considérablement améliorée.

10 Les Demanderesses ont ainsi établi que, de manière surprenante, l'adjonction d'un troisième élément à côté du fer et du cérium permet, non seulement d'améliorer encore les qualités de combustion en ce qui concerne l'environnement, notamment en milieu urbain - ces qualités de combustion étant soumises à des réglementations de plus en plus sévères - mais également de diminuer le coût de l'additif.

15 La présente invention vise donc à proposer des compositions organométalliques mixtes contenant au moins trois métaux, dont l'efficacité en tant qu'adjuvant de combustion est au moins équivalente aux mélanges de sels de fer et de terres rares à teneur globale en métaux identique, et dont le coût est, du fait de la réduction de la teneur en terres rares, sensiblement réduit par rapport à ces mêmes sels.

25 La présente invention a donc pour objet des compositions organométalliques mixtes, caractérisées en ce qu'elles comprennent des sels d'acides organiques d'au moins trois métaux M1, M2 et M3,

30 - le premier métal, M1, étant constitué d'au moins un métal appartenant soit au groupe du fer, soit au groupe du manganèse, de préférence un métal choisi parmi le fer, le manganèse, le cobalt ou le nickel,

35 - le second métal, M2, étant constitué d'au moins un métal appartenant au groupe des terres rares, de préférence un métal choisi parmi le cérium, le lanthane, le néodyme ou le praséodyme,

- le troisième métal, M3, étant choisi dans le groupe des

métaux alcalins ou des alcalino-terreux, de préférence, un métal choisi parmi le baryum, le strontium, le calcium ou le lithium,

5 et en ce que le rapport R des teneurs en masse des métaux M3/M2, est supérieur à 0,15, de préférence supérieur à 1,5.

En effet, il s'est avéré que l'ajout dans la composition d'un troisième élément, appartenant au groupe des métaux alcalins ou alcalino-terreux, permet de réduire de façon inattendue, d'une part, la teneur en terre rare de l'additif, et d'autre part, le niveau des quantités d'imbrûlés solides produits pendant la combustion d'un fioul comportant comme additif la dite composition. De plus, à 10 teneur globale en métaux identique dans la composition, l'utilisation du calcium dans cette composition permet de diminuer d'autant la quantité de terre rare nécessaire et 15 donc de diminuer le coût de l'additif.

Dans la définition de l'objet de l'invention, et pour la suite de la présente description, comme métal M1 choisi dans les groupes du fer ou du manganèse, le fer est 20 l'élément préféré, en raison de son coût peu élevé. Il peut être utilisé seul ou en mélange avec le manganèse, le cobalt ou le nickel.

De la même façon, le métal M2 du groupe des terres rares est, de préférence, le cérium. Il peut être utilisé 25 seul ou en mélange avec le lanthane, le néodyme ou le praséodyme.

L'élément préféré, comme métal M3 appartenant au groupe des alcalins ou alcalino-terreux, est le calcium, qui peut être utilisé seul ou en mélange avec le lithium, le 30 strontium ou le baryum.

Les dérivés organométalliques du groupe du fer ou du manganèse et du groupe des terres rares peuvent être préparés suivant les méthodes décrites dans l'art antérieur, en particulier dans le brevet européen EP-B-112 219, déposé 35 au nom des Demanderesses, permettant ainsi d'obtenir des solutions très fortement concentrées en métal et dépassant très largement les valeurs stoechiométriques normales.

La solution contenant le calcium peut être obtenue à partir d'un sel hydro-soluble, d'un oxyde ou d'un hydroxyde et d'un acide gras comportant, de préférence, plus de 7 atomes de carbone. D'autres acides organiques peuvent également être utilisés comme, par exemple, les acides alcoyl-, aryl-, ou alcoylarylsulfoniques et les acides carboxyliques à chaîne alcoylaryle comportant, de préférence, plus de 8 atomes de carbone.

La composition finale peut ensuite être obtenue par mélange des solutions, en particulier de fer, de cérium et de calcium, dans un solvant organique, de préférence, du type aromatique, et dont la teneur en composés aromatiques est supérieure à 50% et de préférence supérieure à 80%. Le produit obtenu est stable et fluide à la température ambiante, ce qui permet une très grande facilité de mise en oeuvre.

Les compositions selon l'invention comprennent, de préférence, une teneur en métal M1 des groupes du fer ou du manganèse supérieure ou égale à 30% en poids, rapportée au poids total des métaux, et une teneur en terre rare M2 supérieure ou égale à 10% en poids. La teneur en métal M3 appartenant au groupe des alcalins ou alcalino-terreux est directement liée à la teneur en terre rare M2 par le rapport R des teneurs en masse des métaux M3 et M2 qui doit être supérieur à 0,15 et, de préférence, supérieur à 1,5.

Ces compositions sont solubles dans les hydrocarbures et peuvent, par conséquent, être ajoutées en proportions adéquates dans les combustibles et carburants liquides hydrocarbonés tels que les fiouls résiduels lourds, légers ou domestiques, et les gazoles, de manière à ce que ces dits combustibles ou carburants contiennent entre 10 et 100 ppm de métaux ajoutés et, de préférence, entre 40 et 100 ppm.

L'utilisation d'un tel additif aux teneurs ci-dessus indiquées dans un combustible permet de réduire les émissions d'imbrûlés solides et donc de respecter les réglementations en vigueur. Elle autorise également un fonctionnement de l'installation de chauffage avec un plus

faible excès d'air que dans les conditions classiques; l'additif trimétallique permet ainsi de réduire indirectement les émissions des oxydes d'azote.

5 Le rendement des installations de combustion est également amélioré par:

- un fonctionnement à plus faible excès d'air,
- une réduction des pertes aux fumées par imbrûlés solides,
- un moindre encrassement des surfaces d'échange.

10 Enfin, les coûts d'exploitation seront minimisés par un espacement plus grand des opérations de ramonage, nettoyage et notamment, de mise en décharge des suies, captées par exemple, sur les dépoussiéreurs.

15 L'exemple suivant est destiné à illustrer l'invention de façon non limitative.

Dans cet exemple, on se réfèrera aux dessins annexés, sur lesquels les figures 1 et 2 sont des graphiques, illustrant des résultats d'essais effectués dans des conditions qui seront décrites dans cet exemple.

20

Exemple

On alimente successivement une chaudière avec le même combustible liquide, sans additif pour le premier essai (essai A), puis additionné d'une composition contenant au moins deux métaux (fer et cérium) telle que décrite dans le brevet EP-B-112 219 déposé aux noms des Demanderesses (essai B), et enfin contenant l'additif trimétallique objet de la présente invention (essai C).

25

30

L'injection des additifs dans le combustible liquide est effectuée par l'intermédiaire d'une pompe doseuse au niveau du réchauffeur. Les quantités d'additifs introduites dans le combustible sont telles que la teneur totale en métaux apportés par lesdits additifs dans le combustible est de 40 ppm (exprimés par rapport au poids total du combustible et de l'additif).

35

Chacun des essais est réalisé à trois niveaux d'excès d'air variant de environ 3% à environ 1,5% d'oxygène dans les fumées.

5 La chaudière est du type à tubes de fumées-eau chaude, avec les caractéristiques suivantes:

- puissance nominale: 7000 th/h,
- diamètre du foyer: 1200 mm,
- longueur du foyer: 4920 mm,
- brûleur: débit de fuel nominal de 550 Kg/h avec un angle
10 de diffusion de 70°C et une atomisation réalisée
par de l'air comprimé à $6 \cdot 10^5$ Pa (6 bars).

15 Le combustible liquide utilisé pour chacun des essais est un fioul lourd, dont les principales caractéristiques physico-chimiques sont rassemblées dans le Tableau 1. Dans ce tableau, tous les pourcentages sont exprimés en masse.

Tableau 1. Caractéristiques du fioul

CARACTERISTIQUES	NORMES/ METHODES	UNITES	RESULTATS
Masse Volumique à 15°C	NF T 60-172 ASTM D4052	kg/m ³	1018,4
Viscosité à 50°C	NF T 60-100 ASTM D445	mm ² /s	527,88
Viscosité à 100°C	NF T 60-100 ASTM D445	mm ² /s	39,09
Carbone		%	84,45
Azote Kjeldahl	ASTM D3228	%	0,44
Hydrogène		%	9,81
Soufre		%	2,72
PCS mesuré		MJ/kg	41,84
PCI calculé		MJ/kg	39,76
Asphaltènes	NF T 60-115 IP 143	%	7,6
Résidu Conradson	ASTM D4530	%	14,4
Cendres	NF M 07-045 EN ISO 6245	%	0,039
Insolubles	NF M 07-063	ppm	250
Métaux totaux	Emission Atomique	ppm	240

Les conditions opératoires sont sensiblement identiques pour les trois essais et sont regroupées dans le Tableau 2.

Tableau 2. Conditions opératoires

CARACTERISTIQUES	Essai A (sans additif)			Essai B (+ additif bimétallique)			Essai C (+ additif trimétallique)		
Concentration totale en métaux apportés par les additifs (en ppm par rapport au combustible)	0			40			40		
Oxygène total (%)	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	C3
	3,1	2,2	1,4	3,4	2,4	1,7	3,0	2,1	1,4
Débit fioul (kg/h)	516	515	514	504	516	510	515	510	512
Pression fioul (10 ⁵ Pa)	8,0	7,9	8,0	7,8	7,8	7,8	7,8	7,7	7,9
Temp. fioul (°C)	74	74	75	75	74	75	75	75	75
Visco. fioul (mm ² /s)	125	120	120	120	125	120	120	120	120
Pression air pulv. (10 ⁵ Pa)	6,2	6,2	6,0	6,0	5,9	6,1	6,1	6	6,1
Temp. air pulv. (°C)	23	23	23	25	25	25	23	24	24

On réalise, pour chaque essai et pour chacune des trois valeurs d'excès d'air de combustion, un échantillonnage isocinétique et une détermination pondérale des imbrûlés solides produits pendant la combustion, ainsi que des analyses des gaz de combustion. Pour les besoins des mesures, les imbrûlés sont prélevés à la cheminée dans une zone d'écoulement stabilisée, à une hauteur d'environ 5 mètres.

Ces mesures ou analyses sont effectuées au moins une heure après le début de l'injection de chacun des deux additifs, la chaudière étant alimentée au moins une heure avec le combustible sans additif entre chacun des essais.

Les résultats des mesures et analyses sont regroupés dans le Tableau 3.

Tableau 3. Mesures des imbrûlés et analyses des gaz de combustion

		Essai A (sans additif)			Essai B (+ additif bimétallique)			Essai C (+ additif trimétallique)		
10	Concentration totale en métaux apportés par les additifs (en ppm par rapport au combustible)	0			40			40		
15		A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	C3
	OXYGENE TOTAL (%)	3,2	2,2	1,4	3,5	2,5	1,7	3,0	2,1	1,4
	IMBRULES SOLIDES (mg/Nm3 à 3% d'O ₂)	129	234	348	88	144	247	90	152	245
20	CO ₂ calculé (%)	13,3	14,1	14,7	13,2	13,9	14,5	13,5	14,1	14,8
	CO (ppm)	3	5	13	2	-	-	0	0	7
	NOX(ppm)	352	333	314	342	335	313	345	329	313
25	NOX (mg/Nm3 à 3% d'O ₂)	746	658	600	750	674	603	719	653	593

La figure 1 des dessins annexés représente d'une manière graphique les variations des quantités d'imbrûlés solides (mg/Nm³ à 3% d'O₂) produits lors de chacun des trois essais, en fonction de la teneur en oxygène de combustion (%).

De la même manière, la figure 2 est une représentation graphique des variations des oxydes d'azote (mg/Nm³ à 3% d'O₂) mesurés, en fonction des imbrûlés produits pendant la combustion.

On voit, sur la figure 1, qu'à teneur en oxygène constante, la présence d'un additif dans le fioul de combustion permet de réduire sensiblement les quantités d'imbrûlés produits pendant ladite combustion.

5 L'additif trimétallique (essai C) objet de la présente invention, présent dans un fioul à une teneur de 40 ppm, permet :

- de réduire d'environ 30% à environ 35% la quantité d'imbrûlés solides produits par rapport à un même fioul sans additif (essai A), quand la teneur en oxygène des fumées
10 varie de sensiblement 1,5% à 3,0%. Cette réduction d'imbrûlés est d'environ 20% pour l'additif bimétallique (essai B).

- d'améliorer d'environ 50% les performances obtenues avec l'additif bimétallique dont la composition est décrite dans
15 EP-B-112 219.

De plus, on voit sur la figure 1 que pour une même cible de quantité d'imbrûlés solides, la présence de l'additif trimétallique permet un fonctionnement de la
20 chaudière avec un plus faible excès d'air.

La quantité d'oxydes d'azote produits lors d'une combustion étant proportionnelle à l'excès d'air de la dite combustion, l'additif trimétallique, objet de la présente invention, permet de réduire indirectement les quantités
25 d'oxydes d'azote produits lors de la combustion d'un fioul additionné de la composition objet de la présente invention.

C'est ce qui ressort de la figure 2, qui montre que, pour une même teneur en imbrûlés solides, l'utilisation de l'additif trimétallique (essai C) permet de réduire les
30 émissions des oxydes d'azote d'environ 10%, par rapport à la combustion d'un même fioul sans additif.

De plus, l'additif trimétallique permet de limiter les émissions d'imbrûlés à des valeurs très faibles (entre 50 et 100 mg/Nm³ à 3% d'O₂), sans le recours coûteux et
35 contraignant à des dépoussiéreurs compliqués.

L'emploi de l'additif trimétallique, objet de la présente invention permet d'atteindre un meilleur compromis

entre les émissions des imbrûlés solides et celles des oxydes d'azote.

Le rendement des installations de combustion peut donc ainsi être amélioré par :

- 5 - diminution des excès d'air, donc des oxydes d'azotes produits pendant ladite combustion,
- diminution des pertes aux fumées par réduction des imbrûlés solides,
- réduction de l'encrassement des surfaces d'échange.

- 10 De plus, le coût d'exploitation pourra également être réduit par une baisse du nombre des opérations de ramonage, nettoyage et mise en décharge des suies captées par exemple aux dépoussiéreurs.

REVENDEICATIONS

1. Compositions organométalliques mixtes, caractérisées en ce qu'elles comprennent des sels d'acides organiques d'au moins trois métaux M1, M2 et M3,

5 - le premier métal, M1, étant constitué d'au moins un métal appartenant soit au groupe du fer, soit au groupe du manganèse, et de préférence un métal choisi parmi le fer, le manganèse, le cobalt ou le nickel,

10 - le second métal, M2, étant constitué d'au moins un métal appartenant au groupe des terres rares, de préférence un métal choisi parmi le cérium, le lanthane, le néodyme ou le praséodyme,

15 - le troisième métal, M3, étant choisi dans le groupe des alcalins ou des alcalino-terreux, de préférence un métal choisi parmi le baryum, le strontium, le calcium ou le lithium,

et en ce que le rapport R des teneurs en masse des métaux M3/M2, est supérieur à 0,15, de préférence supérieur à 1,5.

20 2. Compositions selon la revendication 1, caractérisées en ce que l'élément M1 est le fer.

3. Compositions selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisées en ce que l'élément M2 est le cérium.

4. Compositions selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisées en ce que l'élément M3 est le calcium.

25 5. Compositions selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisées en ce qu'elles comprennent, par rapport au poids total des métaux, au moins 30% en poids du métal M1 et au moins 10% en poids du métal M2.

30 6. Compositions selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisées en ce que l'acide organique est choisi dans le groupe constitué par les acides gras ayant plus de 7 atomes de carbone.

35 7. Compositions selon la revendication 6, caractérisées en ce que les dits sels d'acides organiques sont des sels des acides alcoyl, aryl, ou alcoylaryl sulfoniques ou d'acides carboxyliques à chaîne alcoylaryle comportant plus de 8 atomes de carbone.

8. Compositions selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisées en ce que lesdits sels d'acides organiques sont dilués dans un solvant organique, de préférence du type aromatique.

5 9. Compositions selon la revendication 8, caractérisées en ce que la teneur en molécules aromatiques du solvant organique, est supérieure à 50% en poids et, de préférence, supérieure à 80% en poids.

10 10. Application des compositions selon l'une des revendications 1 à 9, comme additifs pour combustibles ou carburants hydrocarbonés.

15 11. Application selon la revendication 10, caractérisée en ce que la composition est utilisée à une concentration totale en métaux ajoutés, dans le combustible ou le carburant hydrocarboné, supérieure à 10 ppm et, de préférence, supérieure à 40 ppm.

1/2

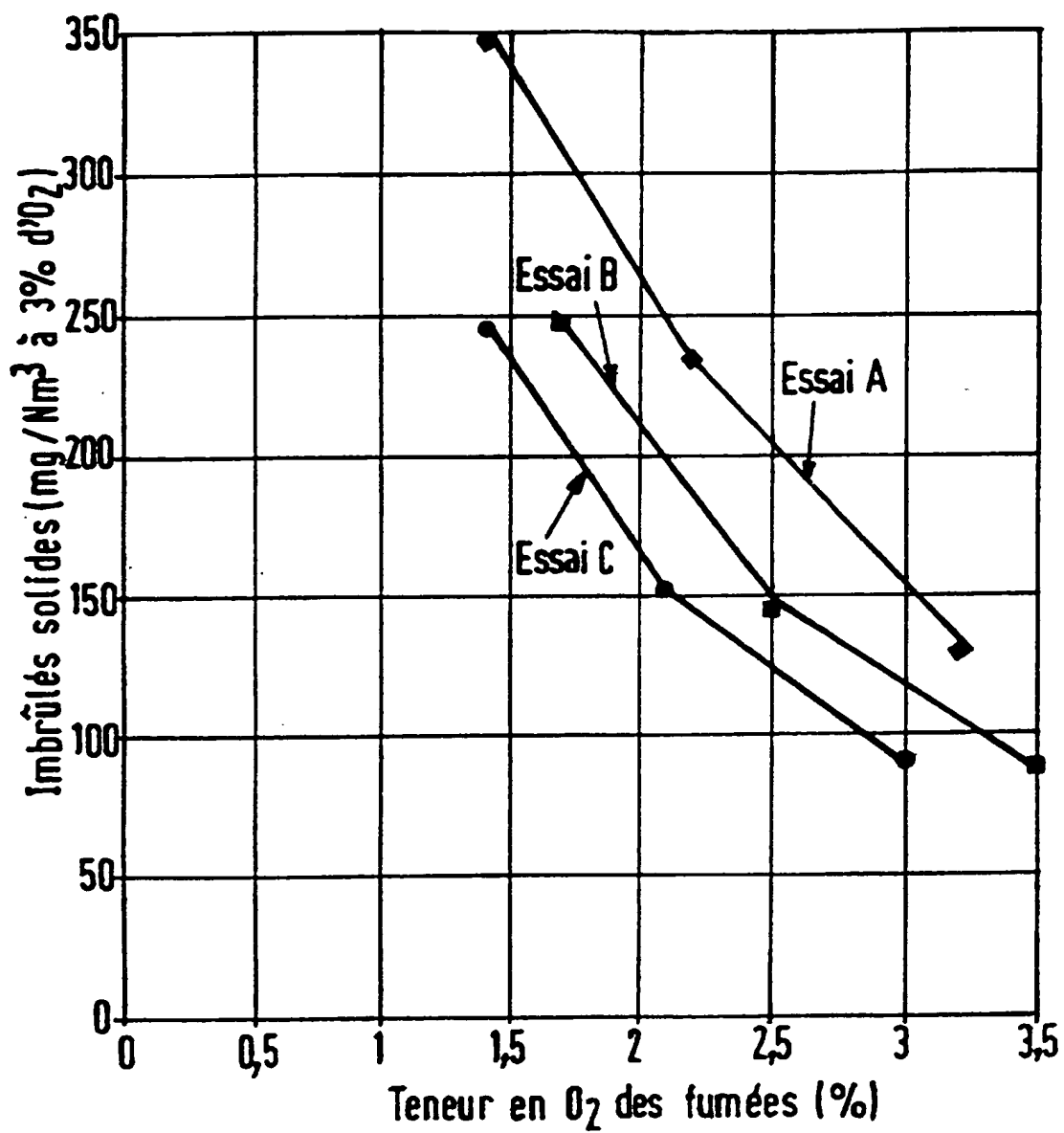


FIG.1

2/2

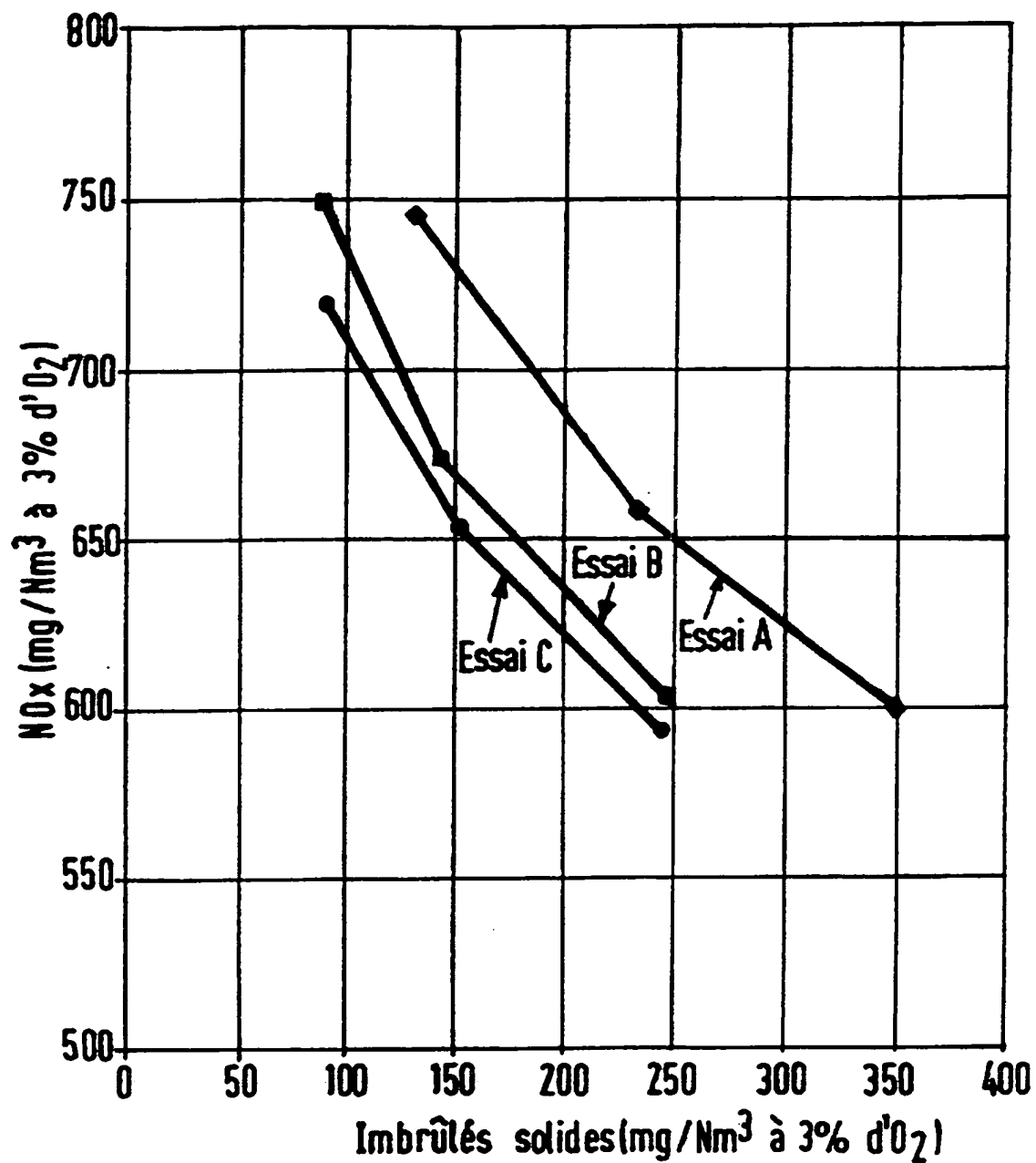


FIG.2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/FR 97/01369

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C10L1/18 C10L1/24 C10L1/14 C10L10/02 C07F15/02
C07F15/04 C07F15/06 C07F13/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C10L C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 112 219 A (COMPAGNIE FRANCAISE DE RAFFINAGE ET AL.) 27 June 1984 cited in the application see the whole document ---	1-8,10, 11
Y	FR 1 325 217 A (THE CARBORUNDUM COMP.) 26 July 1963 see page 4, column 1, paragraph 2 ---	1-8,10, 11
Y	GB 2 091 291 A (DREW CHEM. CORP.) 28 July 1982 see the whole document ---	1-8,10, 11
A	GB 2 248 068 A (EXXON) 25 March 1992 see page 3 - page 4 ---	1-11
A	DE 40 32 845 A (LANG & CO.) 11 July 1991 see examples 1,2 ---	1-11
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 October 1997

Date of mailing of the international search report

-7. 10. 97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patenthaus 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

De La Morinerie, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 97/01369

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 426 978 A (SAT) 15 May 1991 see page 3, line 31 - line 58 ---	1-11
A	FR 2 632 966 A (BYCOSIN KEMI AB) 22 December 1989 see the whole document ---	1-11
A	WO 87 00193 A (SPAROL INT.) 15 January 1987 see claims 1-10 ---	1-11
A	WO 95 18198 A (RHONE-POULENC CHIMIE) 6 July 1995 see page 31; claim 25 ---	1-11
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9317 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E19, AN 93-139731 XP002030019 & JP 05 076 762 A (SAKAI CHEM IND CO LTD) , 30 March 1993 see abstract -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inter. nal Application No

PCT/FR 97/01369

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 112219 A	27-06-84	FR 2537593 A	15-06-84
		JP 1636693 C	31-01-92
		JP 2056396 B	30-11-90
		JP 59172592 A	29-09-84
		US 4568360 A	04-02-86

FR 1325217 A	26-07-63	GB 1005957 A	

GB 2091291 A	28-07-82	BE 891782 A	30-04-82
		CA 1180185 A	01-01-85
		CH 648057 A	28-02-85
		DE 3200588 A	26-08-82
		DK 10182 A	16-07-82
		FR 2497820 A	16-07-82
		JP 57164190 A	08-10-82
		NL 8200067 A	02-08-82
		SE 8200145 A	16-07-82

GB 2248068 A	25-03-92	NONE	

DE 4032845 A	11-07-91	AT 394322 B	10-03-92

EP 426978 A	15-05-91	AT 139712 T	15-07-96
		DE 59010391 D	01-08-96
		EP 0423417 A	24-04-91
		ES 2088932 T	01-10-96
		JP 1885780 C	22-11-94
		JP 3105111 A	01-05-91
		JP 6007010 B	26-01-94
		US 5118282 A	02-06-92

FR 2632966 A	22-12-89	NONE	

WO 8700193 A	15-01-87	DK 294485 A	29-12-86
		AU 5963286 A	30-01-87
		EP 0229089 A	22-07-87
		JP 62503173 T	17-12-87

WO 9518198 A	06-07-95	FR 2714717 A	07-07-95
		FR 2719081 A	27-10-95

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/FR 97/01369

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9518198 A		FR 2720405 A	01-12-95
		FR 2720441 A	01-12-95
		AU 1420595 A	17-07-95
		CN 1139951 A	08-01-97
		EP 0737236 A	16-10-96

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Don: Internationale No
PCT/FR 97/01369

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 6 C10L1/18 C10L1/24 C10L1/14 C10L10/02 C07F15/02 C07F15/04 C07F15/06 C07F13/00		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 C10L C07F		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 112 219 A (COMPAGNIE FRANCAISE DE RAFFINAGE ET AL.) 27 juin 1984 cité dans la demande voir le document en entier ---	1-8,10, 11
Y	FR 1 325 217 A (THE CARBORUNDUM COMP.) 26 juillet 1963 voir page 4, colonne 1, alinéa 2 ---	1-8,10, 11
Y	GB 2 091 291 A (DREW CHEM. CORP.) 28 juillet 1982 voir le document en entier ---	1-8,10, 11
A	GB 2 248 068 A (EXXON) 25 mars 1992 voir page 3 - page 4 ---	1-11
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de famille de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
31 octobre 1997		07.11.97
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé De La Morinerie, B

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den , internationale No

PCT/FR 97/01369

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DE 40 32 845 A (LANG & CO.) 11 juillet 1991 voir exemples 1,2 ---	1-11
A	EP 0 426 978 A (SAT) 15 mai 1991 voir page 3, ligne 31 - ligne 58 ---	1-11
A	FR 2 632 966 A (BYCOSIN KEMI AB) 22 décembre 1989 voir le document en entier ---	1-11
A	WO 87 00193 A (SPAROL INT.) 15 janvier 1987 voir revendications 1-10 ---	1-11
A	WO 95 18198 A (RHONE-POULENC CHIMIE) 6 juillet 1995 voir page 31; revendication 25 ---	1-11
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9317 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E19, AN 93-139731 XP002030019 & JP 05 076 762 A (SAKAI CHEM IND CO LTD) , 30 mars 1993 voir abrégé -----	1-11

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Don : Internationale No

PCT/FR 97/01369

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 112219 A	27-06-84	FR 2537593 A JP 1636693 C JP 2056396 B JP 59172592 A US 4568360 A	15-06-84 31-01-92 30-11-90 29-09-84 04-02-86
FR 1325217 A	26-07-63	GB 1005957 A	
GB 2091291 A	28-07-82	BE 891782 A CA 1180185 A CH 648057 A DE 3200588 A DK 10182 A FR 2497820 A JP 57164190 A NL 8200067 A SE 8200145 A	30-04-82 01-01-85 28-02-85 26-08-82 16-07-82 16-07-82 08-10-82 02-08-82 16-07-82
GB 2248068 A	25-03-92	AUCUN	
DE 4032845 A	11-07-91	AT 394322 B	10-03-92
EP 426978 A	15-05-91	AT 139712 T DE 59010391 D EP 0423417 A ES 2088932 T JP 1885780 C JP 3105111 A JP 6007010 B US 5118282 A	15-07-96 01-08-96 24-04-91 01-10-96 22-11-94 01-05-91 26-01-94 02-06-92
FR 2632966 A	22-12-89	AUCUN	
WO 8700193 A	15-01-87	DK 294485 A AU 5963286 A EP 0229089 A JP 62503173 T	29-12-86 30-01-87 22-07-87 17-12-87
WO 9518198 A	06-07-95	FR 2714717 A FR 2719081 A	07-07-95 27-10-95

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem Internationale No

PCT/FR 97/01369

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9518198 A		FR 2720405 A	01-12-95
		FR 2720441 A	01-12-95
		AU 1420595 A	17-07-95
		CN 1139951 A	08-01-97
		EP 0737236 A	16-10-96
